УДК 556.114.5:543.41

ОСОБЕННОСТИ ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОНЦИЯ, ЛИТИЯ И КАЛИЯ В СОЛОНОВАТЫХ ВОДАХ

А.Г. Зарубин, Р.Ф. Зарубина*, И.В. Сметанина*

Томский государственный университет. E-mail: analytica@xf.tsu.ru
*Томский политехнический университет. E-mail: unpc_voda@mail.ru

Описаны методики пламенно-фотометрического определения стронция, лития и калия в солоноватых водах, основанные на определении абсолютного фототока эмиссии стронция, лития и калия с учётом мешающего влияния натрия при использовании методов хемометрики.

Введение

Стронций, литий, часто и калий относят к микрокомпонентам вод, промышленная значимость которых представляет существенный интерес, особенно, в нефтяных пластовых водах и в поверхностных и подземных водах высокой минерализации.

Для определения Sr, Li, K используют метод пламенной атомно-эмиссионной фотометрии [1] непосредственно водного объекта. При использовании метода пламенной фотометрии в анализе солоноватых вод, в частности, натриевых вод, катион – макрокомпонент оказывает влияние на результат анализа вод на содержание Sr, Li, K.

Отделение макроосновы натрия в данной системе щелочных металлов проблематично. Например, достоинством известного "метода ТПИ", разработанного И.П. Онуфриёнком, П.А. Удодовым и Ю.С. Париловым [2], является устранение мешающего влияния макрокомпонентов вод в процессе соосаждения микрокомпонентов вод с помощью $Al(OH)_3$. Но "методом ТПИ" в воде не определяется калий, с малой чувствительностью определяется литий, недостоверно определяется содержание стронция.

Известно несколько методов учёта мешающего влияния компонентов в методе пламенной фотометрии, выражающегося в наложении фототока спектральных линий.

К первому методу относится *инструментальный* метод с использованием обратного фототока величины мешающего компонента [3]. Это устройство не нашло применения в выпускаемых приборах ПФЛ, КВАНТ (Россия), AAS (Германия).

Ко второму методу относится метод [4], основанный на построении *градуировочной* зависимости фототока анализируемого компонента от концентрации анализируемого компонента при *конкретном* содержании натрия в пробе (или близком содержании натрия, что приводит к ошибочным результатам). Данный метод трудоёмок при анализе одной пробы и, особенно, при серийных анализах солоноватых вод.

В данной работе использовали метод *математического* вычитания величины фототока мешающего компонента, полученной в условиях анализируемого компонента.

Описание техники эксперимента

Все экспериментальные исследования и апробация методик выполнены на пламенном спектрофотометре AAS-1N в пропан-воздушном пламени на модельных растворах NaCl, консервированных азотной кислотой (0,035 моль/л), в условиях определения стронция по ГОСТ 23950-88 [5], в условиях определения натрия по ГОСТ 23268.6-78 [6], в условиях определения калия по ГОСТ 23268.7-78 [7] и в условиях определения лития по НСАМ 320-Г [8].

1. Исследование влияния натрия на определение стронция

Для определения стронция в питьевых [9] и минеральных водах [10] рекомендуют использовать метод пламенной фотометрии по ГОСТ 23950-88 [5], в котором не рассматривается вопрос мешающего влияния макроосновы вод. Как отмечалось выше, солоноватые, натрийсодержащие воды характеризуются повышенным содержанием натрия. В литературе [1] не отмечено, что при спектральной линии фототока эмиссии стронция (λ=460,7 нм) натрий является мешающим компонентом, более того, для увеличения чувствительности определения стронция рекомендуется вводить в пробу ионизационный буфер, содержащий 0,3 % NaCl или KCl.

Исследованная согласно ГОСТ 23950-88 зависимость фототока эмиссии стронция при λ=460,7 нм (I_{Sr}) в диапазоне концентраций стронция (C_{Sr}) 0,5...10 мг/л в выбранных условиях работы прибора AAS-1N (щель 0,15 мм, усиление 5, ФЭУ-фотоэлектронное усиление 2) линейна; b_{Sr} – коэффициент градуировочного графика или тангенс угла наклона зависимости $I_{Sr}=f(C_{Sr})$ равен 6.

В данной работе установлена прямолинейная зависимость фототока эмиссии натрия при λ=460,7 нм от концентрации натрия в растворе (рис. 1) в выше указанных условиях определения стронция по ГОСТ 23950-88 в холостой пробе. Уравнение прямой линии рассматриваемой зависимости может быть представлено следующим образом:

$$I_{Na} = a_{Na} + b_{Na}\,C_{Na}, \quad (1)$$

где I_{Na} – величина фототока эмиссии натрия при λ=460,7 нм; a_{Na}, b_{Na} – коэффициенты графика; C_{Na} – концентрация натрия в растворе, мг/л.

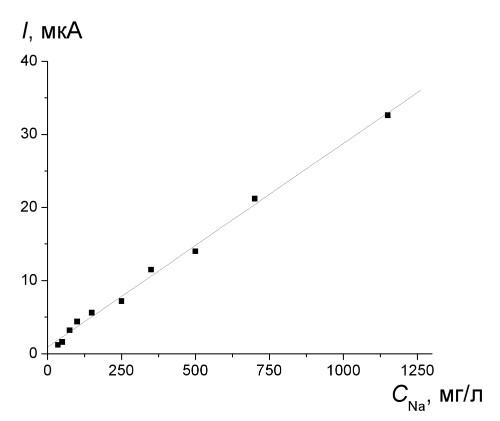


Рис. 1. *Зависимость фототока эмиссии натрия от концентрации натрия в растворе в условиях определения стронция*

Коэффициент линейной корреляции зависимости (рис. 1) при n=10 равен 0,998.

При конкретных концентрациях натрия в модельном растворе полученные зависимости фототоков эмиссий (Sr+Na) при λ=460,7 нм от (C_{Sr}) линейны и описываются ур. (2)

$$I_{Na+Sr} = a' + b' C_{Sr}. \qquad (2)$$

Параметры ур. (2), рассчитанные методом наименьших квадратов, представлены в табл. 1.

Таблица 1. *Параметры линейных зависимостей (n — число точек; a′, b′ – коэффициенты уравнения прямой; r — коэффициент корреляции)*

C_{Na}, мг/л	n	a′	b′	r
0	6	0,00	6,05	0,9999
100	13	4,11	5,93	0,9985
150	13	5,03	6,46	0,9972
350	14	10,22	6,29	0,9997
500	14	14,36	6,21	0,9984
700	10	19,59	6,55	0,9949

Замечено, что:

1) при различном содержании натрия в растворе зависимости (I_{Na+Sr}) от C_{Sr} имеют одинаковый угол наклона ($b'_{ср}$=6,25±0,25);
2) фототок эмиссии натрия (спектральные линии [11] 454,167; 454,522; 466,486; 466,860 нм) вносит свой вклад в фототок эмиссии стронция при λ=460,7 нм, увеличивая его:

$$a' = I_{Na}, \qquad (3)$$

где I_{Na} – фототок эмиссии натрия в условиях определения стронция.

Для определения абсолютного фототока эмиссии Sr из суммарного фототока эмиссии Sr+Na вычитали вклад фототока эмиссии Na, полученного в условиях анализа Sr (рис. 1).

Для объединённого уравнения

$$C_{Sr}=(I_{(Sr+Na)} - b_{Na}\, C_{Na} - a_{Na})/b_{Sr}, \qquad (4)$$

позволяющего определять концентрацию стронция в анализируемом растворе по абсолютной величине фототока эмиссии Sr при вычитании мешающего фототока эмиссии Na, составлена программа на языке Паскаль. Согласно ГОСТ 23950-88 [5] нижняя граница определяемой концентрации стронция в воде питьевой составляет 0,5 мг/л. Пламенно-фотометрические исследования в выше указанных условиях по пяти параллельным пробам показали, что воспроизводимость (S_r) определений C_{Sr}=0,5 мг/л в присутствии C_{Na}=100 мг/л S_r=16,1 %, в присутствии C_{Na}=350 мг/л S_r=10,5 %, в присутствии C_{Na}=500 мг/л S_r=19,9 %. Это согласуется с приемлемой в аналитической практике величиной S_r≤33 %. Воспроизводимость определений стронция при различном C_{Sr} в модельном растворе с C_{Na}=500 мг/л демонстрирует рис. 2, из которого следует, что с увеличением C_{Sr} величина S_r уменьшается.

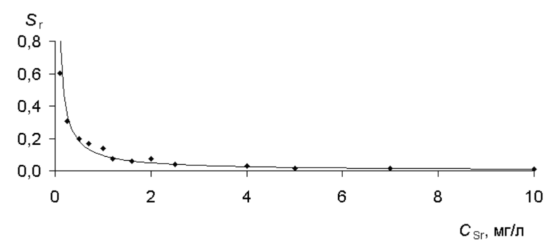


Рис. 2. *Воспроизводимость определения стронция в модельном растворе (C_{Na}=500 мг/л; n=5)*

2. Исследование влияния натрия на определение лития

ГОСТ на метод определения лития в водах отсутствует. Определение лития в природных водах, консервированных HNO_3 (0,035 моль/л), Научный Совет по аналитическим методам (НСАМ) (секция гидрохимическая) рекомендует проводить по НСАМ 320-Г [8] при λ=670,5 нм в присутствии добавки KCl (0,1 %), устраняющего мешающее влияние других компонентов. В выбранных условиях работы прибора AAS-1N – щель 0,25 мм, усиление 9, ФЭУ 3, зависимость фототока эмиссии Li (I_{Li}) от концентрации лития (C_{Li}) в интервале (0,01...0,1) мг/л линейная; b_{Li} – коэффициент градуировочного графика равен 1000.

В условиях определения лития по НСАМ 320-Г в холостой пробе при λ=670,5 нм нами установлена прямолинейная зависимость фототока эмиссии натрия от концентрации натрия в растворе в интервале 0,1...1,4 г/л (рис. 3). В интервале концентраций натрия 0,005...0,1 г/л эта зависимость нелинейна.

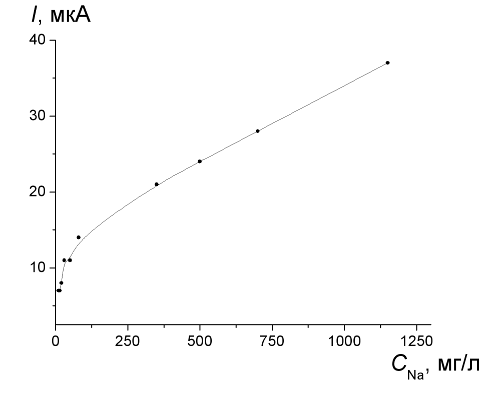


Рис. 3. *Зависимость фототока эмиссии натрия от концентрации натрия в растворе в условиях определения лития*

Фототок эмиссии натрия (спектральные линии [11] 616,00; 615,40; 589,59; 588,95 нм) вносит свой вклад в фототок эмиссии лития при λ=670,5 нм, увеличивая его.

Аналогично определению стронция, для определения абсолютного фототока эмиссии лития из суммарного фототока эмиссии лития с мешающим натрием вычитали вклад фототока эмиссии натрия, полученного в условиях анализа лития (рис. 3).

3. Исследование влияние натрия на определение калия

Определение калия методом пламенной фотометрии в минеральных водах рекомендуется проводить по ГОСТ 23268.7-78 [7] при λ=766,0 нм. Вблизи этой спектральной линии находятся спектральные линии натрия (λ_{Na} = 818,30; 819,48 нм) [11]. В солоноватых поверхностных и подземных водах, содержащих макрокомпонент натрий, фототок эмиссии натрия вносит свой вклад в фототок эмиссии калия при λ=766,0 нм, увеличивая его.

В выбранных условиях работы прибора AAS-1N (щель 0,45 мм, усиление 7, ФЭУ 3) зависимость фототока эмиссии калия от концентрации калия в интервале 0,5...2 мг/л линейная; b_K – коэффициент градуировочного графика равен 10.

В условиях определения калия по ГОСТ 23268.7-78 в холостой пробе при λ=766,0 нм нами установлена зависимость фототока эмиссии натрия от концентрации натрия в растворе в интервале 0,02...2,3 г/л (рис. 4).

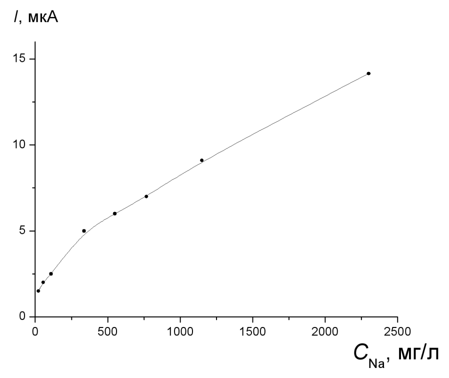


Рис. 4. *Зависимость фототока эмиссии натрия от концентрации натрия в растворе в условиях определения калия*

Для определения абсолютного фототока эмиссии калия из суммарного фототока эмиссии калия с мешающим натрием вычитали вклад фототока эмиссии натрия, полученного в условиях анализа калия (рис. 4).

На основе проведённых исследований ниже предлагаются методики анализа солоноватых вод на содержание стронция, лития, калия.

Методики анализа солоноватых вод на содержание стронция, лития, калия

1. Определение стронция

В условиях ГОСТ 23950-88 получают зависимость фототока эмиссии Sr *от* C_{Sr} *в стандартных растворах* (C_{Sr} = 0,5...10 *мг/л*), *содержащих* HNO_3 *и* $LaCl_3$. *В этих же условиях находят зависимость фототока эмиссии* Na *при* λ=460,7 *нм от* C_{Na} *в стандартных растворах* (C_{Na} = 35; 50; 75; 100; 150; 250; 350; 500; 700; 1100 *мг/л*), *содержащих* HNO_3 *и* $LaCl_3$.

Анализируемую пробу воды, консервированную HNO_3 (0,5 мл HNO_3 на 100 мл пробы), объёмом по 10 мл помещают в четыре стеклянных флакона. В двух из них в условиях ГОСТ 23268.6-78 [6] определяют содержание Na. В третий и четвёртый флаконы добавляют по 0,1 мл $LaCl_3$ (100 мг/л) и определяют величину суммарного фототока Sr+Na при λ=460,7 нм по ГОСТ 23950-88.

Содержание стронция в анализируемой пробе рассчитывают, пользуясь зависимостью рис. 1, по формуле

$$C_{Sr} = (I_{(Na+Sr)} - I_{Na})/b_{Sr}. \quad (5)$$

При содержании натрия в пробе более 1000 мг/л пробу следует разбавлять дистиллированной водой.

2. Определение лития

В условиях НСАМ 320-Г получают зависимость фототока эмиссии лития от концентрации лития в стандартных растворах (C_{Li} = 0,01...0,1 *мг/л*). *В этих же условиях находят зависимость фототока эмиссии натрия при* λ=670,5 *нм от концентрации натрия в стандартных растворах* (C_{Na}=5; 10; 20; 30; 50; 80; 100; 150; 200; 350; 500; 700; 1150; 1400 *мг/л*).

Анализируемую пробу воды объёмом по 10 мл помещают в четыре стеклянных флакона. В двух из них в условиях ГОСТ 23268.6-78 [6] определяют содержание натрия. В третий и четвёртый флаконы добавляют по 0,1 мл хлористого калия (10 %) и определяют величину суммарного фототока лития и натрия при λ=670,5 нм по НСАМ 320-Г.

Содержание лития в анализируемой пробе рассчитывают, пользуясь зависимостью рис. 3, по формуле

$$C_{Li} = (I_{(Na+Li)} - I_{Na})/b_{Li}. \quad (6)$$

При содержании натрия в пробе более 1400 мг/л пробу следует разбавлять дистиллированной водой.

3. Определение калия

В условиях ГОСТ 23268.7-78 [7] получают зависимость фототока эмиссии калия от концентрации калия в стандартных растворах (C_K = 0,5...7 *мг/л*). *В этих же условиях находят зависимость фототока эмиссии натрия при* λ=766,0 *нм от концентрации натрия в стандартных растворах* (C_{Na}=22; 55; 110; 220; 336,7; 550; 766,7; 1150; 2300 *мг/л*).

Анализируемую пробу воды, консервированную азотной кислотой, объёмом по 10 мл помещают в четыре стеклянных флакона. В двух из них в условиях ГОСТ 23268.6-78 [6] определяют содержание натрия. В третьем и четвёртом флаконах определяют величину суммарного фототока эмиссии калия и натрия при λ=766,0 нм по ГОСТ 23268.7-78 [7].

Содержание калия в анализируемой пробе рассчитывают, пользуясь зависимостью рис. 4, по формуле

Таблица 2. *Результаты пламенно-фотометрического определения K, Sr, Li в натрийсодержащих водах озёр Хакасии. M – минерализация вод*

Шифр проб	Привязка	Содержание компонентов, мг/л								% завышения результатов		
		M	Na	с учётом влияния Na			без учёта влияния Na					
				K	Sr	Li	K	Sr	Li	K	Sr	Li
х-117	Оз. Утиное	2177	350	24	20	0,25	25	22,7	0,3	4	10	20
х-153	Н. Троицкое	2059	515	12	1,1	0,025	15	3,1	0,085	25	182	240
х-86	Озеро	2816	675	46	4	0,4	48	6	0,5	4	50	25
х-155	Оз. Чёрное	2571	725	4,6	4	0,015	5,8	7	0,08	26	75	433
х-118	Оз. Худжуль	5296	1800	41	12	0,32	45	18	0,48	9,8	50	50
х-202	Оз. Усколь	33577	12000	34,5	12,5	0,22	43,5	62,5	0,85	26	400	286
х-174	Оз. Тус	78086	18000	230	72	2,57	270	136	4,5	17,4	89	75

$$C_К = (I_{(Na + K)} - I_{Na})/b_K. \qquad (7)$$

При содержании натрия в пробе более 2300 мг/л пробу следует разбавлять дистиллированной водой.

По предложенным методикам проведены определения калия, стронция, лития в водах озёр Хакасии. Проведенное сопоставление результатов анализа вод с учётом и без учёта мешающего влияния натрия выражено в процентах завышения результатов анализа (табл. 2).

Заключение

Наличие в анализируемой среде повышенного (свыше 50 мг/л) содержания натрия при использовании пламенно-фотометрического метода определения стронция, лития и калия завышает результаты анализа. Процент завышения результатов связан как с содержанием определяемого компонента, так и с содержанием натрия в воде: например, для калия он колеблется в интервале 4...26 %, для стронция – 10...400 %, для лития – 20...433 %. Повысить точность определения искомых компонентов возможно при учете калибровочной кривой фототока эмиссии натрия от его концентрации при длинах волн определяемых компонентов.

Модифицированный метод пламенной фотометрии для анализа солоноватых натрийсодержащих вод достаточно чувствителен, прост и рекомендуется к использованию в серийных анализах вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
2. Удодов П.А., Онуфриёнок И.П., Парилов Ю.С. Опыт использования гидрогеохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых. – М.: Наука, 1962. – С. 92–98.
3. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. – М.: Недра, 1970. – 488 с.
4. Определение нормируемых компонентов в природных и сточных водах. – М.: Наука, 1987. – С. 67–72.
5. ГОСТ 23950-88. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации стронция. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 6 с.
6. ГОСТ 23268.6-78. Воды минеральные питьевые лечебные и лечебно-столовые. Методы определения натрия. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 7 с.
7. ГОСТ 23268.7-78. Воды минеральные питьевые лечебные и лечебно-столовые. Методы определения калия. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 7 с.
8. НСАМ 320-Г. Определение лития, рубидия и цезия эмиссионным пламенно-фотометрическим методом в воде. – М., 1990.
9. ГОСТ Р 51232-98. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 7 с.
10. ГОСТ 13273-73. Воды минеральные питьевые лечебные и лечебно-столовые. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 29 с.
11. Таблицы спектральных линий атомов и ионов / Под ред. И.О. Зайдель. – М.: Энергоиздат, 1982. – 312 с.